

HIGHLY MOISTUREPROOF DRUG PACKING MULTILAYERED SHEET

Patent Number: JP7178884
Publication date: 1995-07-18
Inventor(s): MATSUI ICHIRO
Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Requested Patent: JP7178884
Application Number: JP19930324351 19931222
Priority Number(s):
IPC Classification: B32B27/32; B65D75/34; A61J1/03
EC Classification:
Equivalents: JP3043559B2

Abstract

PURPOSE:To obtain the multilayered sheet extremely well-balanced in physical properties such as moistureproof characteristics, transparency, rigidity, damage resistance, impact resistance, chemical resistance or water resistance, excellent in appearance and moldability at the time of the molding processing of a film or a sheet, good in oil resistance and eliminating a problem of a stress crack due to sebum by laminating a resin layer composed of polypropylene to at least the single surface of a resin layer composed of amorphous polyolefin.

CONSTITUTION:A highly moistureproof drug packing multilayered sheet is constituted by laminating a resin composed of polypropylene (B) to at least the single surface of a resin layer composed of amorphous polyolefin (A) with thermal deformation temp. of 100 deg.C or lower.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-178884

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32		E 8115-4F		
B 6 5 D 75/34				
A 6 1 J 1/03				
			B 6 5 D 85/ 56	
			審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)	

(21) 出願番号 特願平5-324351

(22) 出願日 平成5年(1993)12月22日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 松居 一郎

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住
友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 高防湿薬品包装用多層シート

(57) 【要約】

【目的】 熱変形温度が100℃以下の非晶性ポリオレフィン(A)からなる樹脂層の少なくとも片面にポリプロピレン(B)からなる樹脂層を積層することにより、防湿特性、透明性、剛性、耐傷付性、耐衝撃性、耐薬品性、耐水性等の物性のバランスがきわめて良好でかつ、フィルム、シート等成形加工時の外観及び成形性が優れ、さらに耐油性が良好であり皮脂等によるストレスクラックなどの問題無い新規な高防湿薬品包装用多層シートを提供すること。

【構成】 熱変形温度が100℃以下の非晶性ポリオレフィン(A)からなる樹脂層の少なくとも片面にポリプロピレン(B)からなる樹脂層を積層してなる高防湿薬品包装用多層シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱変形温度が100℃以下の非晶性ポリオレフィン(A)からなる樹脂層の少なくとも片面にポリプロピレン(B)からなる樹脂層を積層してなることを特徴とする高防湿薬品包装用多層シート。

【請求項2】 非晶性ポリオレフィン(A)が、シクロペンタジエンないしその誘導体とノルボルナジエンないしその誘導体との付加反応物と、エチレン、ブタジエン又はスチレン誘導体から選ばれた1種以上の不飽和単量体との共重合体、又はその水素添加物である請求項1記載の高防湿薬品包装用多層シート。

【請求項3】 非晶性ポリオレフィン(A)が、ジシクロペンタジエンないしその誘導体とエチレンとの付加反応物と、エチレン、ブタジエン又はスチレン誘導体から選ばれた1種以上の不飽和単量体との共重合体であることを特徴とする請求項1記載の高防湿薬品包装用多層シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、押出成形等によりシートあるいは、フィルム等として利用できる新規な高防湿薬品包装用シートに関するものである。更に詳しくは外観、成形性、防湿性、透明性、耐衝撃性、耐油性に優れた新規なシートであり、一般にPTPと称される固形剤包装用に使用される高防湿薬品包装用多層シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】医薬品包装の分野で、固形剤包装用として一般に用いられているPTP包装用シートには、従来からポリ塩化ビニル(以下、PVCと略記する)樹脂からなるシートが用いられている。PVC樹脂シートはPTP包装に要求される特性をほぼ満足する優れたシートであるが、防湿特性が劣るため、防湿を必要とする製剤に対しては、PTP包装をした後、さらにアルミ箔を含む構成のフィルムによりピロー包装を行うか、あるいは、PVC樹脂シートにポリ塩化ビニリデン(以下、PVDCと略記する)樹脂をコーティングした複合シートを用いることで防湿特性を補う方法がとられてきた。しかし、これらの方法は、工数が増えるほか、包材コストのアップにつながる。また、最近の脱PVCの動向とPVC樹脂よりも防湿性が優れているということから、ポリプロピレン(以下、PPと略記する)樹脂からなるシートも用いられているが、成形性が悪いという欠点があり、また高い防湿性の必要な製剤用途には使用に限界があった。非晶性ポリオレフィン(以下、PO)は、高い防湿特性および透明性を有し、さらに電気的性質、機械的強度、成形性、寸法安定性に優れた特性を持っているが、非常に脆く、押出成形等により作製したシートあるいはフィルムは、実用的には耐衝撃性が不足しており、非晶性ポリオレフィンの特性を損なわず強靱化することが望まれてい

る。又、非晶性ポリオレフィンは、非晶性であるが故に耐油性が悪く、ストレスのかかった状態で油脂等がシート表面につくと微細なクラックが生じるという欠点がある。これらの欠点を改良の為、結晶性ポリマーとガラス転移点の高いジシクロペンタジエンの開環重合体の水素化物とを組み合わせた複合シートにする方法が特開平4-272937に例示されているが、この発明の複合シートは耐衝撃性に優れたものの、成形性が悪く防湿性に劣る結晶性樹脂がリッチなシートであり、又、成形しにくいガラス転移点の高いジシクロペンタジエンの開環重合体の水素化物を組み合わせおり、高防湿薬品包装用シートとしては使用が困難なものであった。

【0003】

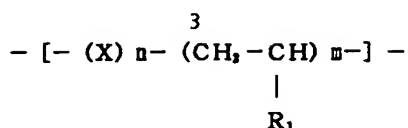
【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱変形温度が100℃以下の非晶性ポリオレフィン(A)からなる樹脂層の少なくとも片面にポリプロピレン(B)からなる樹脂層を積層することにより、防湿特性、透明性、剛性、耐傷付性、耐衝撃性、耐薬品性、耐水性等の物性のバランスがきわめて良好でかつ、フィルム、シート等成形加工時の外観及び成形性が優れ、さらに耐油性が良好であり油脂等によるストレスクラックなどの問題無い新規な高防湿薬品包装用多層シートを提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱変形温度が100℃以下の非晶性ポリオレフィン(A)からなる樹脂層の少なくとも片面にポリプロピレン(B)からなる樹脂層を積層してなることを特徴とする高防湿薬品包装用多層シートに関するものである。ポリプロピレン

(B)層は耐油性の悪い非晶性ポリオレフィン(A)層を、油脂等によるストレスクラックから保護するための層であり、片面のみに積層する場合は、PTP成形物になった場合に外側にでる側に設けなければならない。本発明における多層シートの製造方法としては、特に限定するものではないが、数台の押出機により樹脂を溶融押出して多層ダイ、あるいはフィードブロックに導いてシート化する共押出法や、各層を形成する単層のシートまたはフィルムを適当な接着剤を用いて貼り合わせるドライミネート法、その他の方法が用いられる。なお、共押出法により多層シートを形成する場合には、非晶性ポリオレフィン(A)とポリプロピレン(B)との間に適当な接着性樹脂層を設けたほうが好ましい。

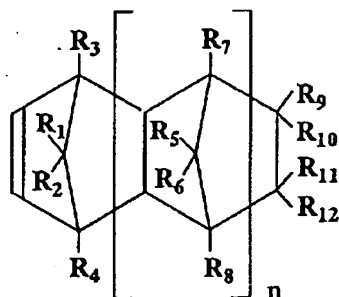
【0005】本発明に、用いられる熱変形温度が100℃以下の非晶性ポリオレフィン(A)とは、環状オレフィン構造を有する重合体であり、その構造及び性質より非晶性ポリオレフィンと言える。熱変形温度が100℃以下の非晶性ポリオレフィンの例としては、下記の様なものが挙げられる。例えば、下記の一般式で表される非晶性重合体である。



(ただし、式中nは1以上の正の整数、mは1以上の正の整数、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、 CH_2CH 基、又は C_6H_5 基を表し、 R_2 は水素原子、炭化水素基、アルコキシ基、ハロゲン化炭化水素基又はハロゲン原子を示す。また、Xはシクロペンタジエンないしその誘導体とノルボルナジエンないしその誘導体との付加反応物もしくはその水素添加物、又はジシクロペンタジエンないしその誘導体とエチレンとの付加反応物を表す。)

【0006】シクロペンタジエンないしその誘導体とノルボルナジエンないしその誘導体との付加反応物の水素添加物、又はジシクロペンタジエンないしその誘導体とエチレンとの付加反応物の一般式は下記に示すものである。

【化1】



(ただし、式中nは1以上の正の整数であり、 $R_1 \sim R_{12}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、及び炭化水素基より選ばれる原子もしくは基を示し、 $R_9 \sim R_{12}$ は、互いに結合して単環又は多環を形成していてもよい。)

【0007】上記、シクロペンタジエンないしその誘導体とノルボルナジエンないしその誘導体との付加反応物の水素添加物、又はジシクロペンタジエンないしその誘導体とエチレンとの付加反応物としては、例えば、テトラシクロ-3-ドデセン、8-メチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-エチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-プロピルトetraシクロ-3-ドデセン、8-ブチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-イソブチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-ヘキシルtetraシクロ-3-ドデセン、8-ステアシルtetraシクロ-3-ドデセン、5, 10-ジメチルトetraシクロ-3-ドデセン、2, 10-ジメチルトetraシクロ-3-ドデセン、8, 9-ジメチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-エチル-9-メチルトetraシクロ-3-ドデセン、11, 12-ジメチルトetraシクロ-3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルトetraシクロ-3-ドデセン、9-エチル-2, 7-ジメチルトetraシクロ-3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルトetraシクロ-3-ドデ

4

ン、9, 11, 12-トリメチルトetraシクロ-3-ドデセン、9-エチル-11, 12-ジメチルトetraシクロ-3-ドデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルトetraシクロ-3-ドデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-エチリデンtetraシクロ-3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルトetraシクロ-3-ドデセン、8-エチリデン-9-ブチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-n-プロピリデンtetraシクロ-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルトetraシクロ-3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-イソプロピリデンtetraシクロ-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロピルトetraシクロ-3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルトetraシクロ-3-ドデセン、8-クロロtetraシクロ-3-ドデセン、8-フルオロtetraシクロ-3-ドデセン、8, 9-ジクロロtetraシクロ-3-ドデセン、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ-4-ヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロ-4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ-4-ヘプタデセン、1, 6, 10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ-4-ヘプタデセン、オクタシクロ-5-ドコセン、15-メチルオクタシクロ-5-ドコセン、15-エチルオクタシクロ-5-ドコセン、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ-4-ヘキサデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ-4-ヘキサデセン、15, 16-ジメチルペンタシクロ-4-ヘキサデセン、ヘプタシクロ-5-エイコセン、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン、ペンタシクロ-4-ペンタデセン、1, 3-ジメチルペンタシクロ-4-ペンタデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ-4-ペンタデセン、14, 15-ジメチルペンタシクロ-4-ペンタデセン、ペンタシクロ-4, 10-ペンタデカジエン等が挙げられる。また、スチレン誘導体としては、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロエチルスチレン、p-メチル-α-メチルスチレンなどが用いられる。なお、これらは2種類以上の混合物としても使用できる。なお、これらは2種類

以上の混合物としても使用できる。

【0008】本発明において、溶融押出しに用いられるポリプロピレン樹脂としては、プロピレンのホモポリマー及びエチレン-プロピレン共重合体、あるいはこれらのブレンド物の中から適当なものが用いられる。さらに、結晶核剤、石油樹脂等を適量添加しても差し支えない。またドライラミネート等には、これらの樹脂から一般に作製されるフィルムあるいはシートで、延伸されていないものが好ましい。本発明に用いられる樹脂には、必要に応じて基本的性質を損なわない範囲内で添加剤、例えば染料、安定剤、可塑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、充填剤または柔軟性を付与するエラストマー等も添加することもできる。本発明のシートの全体厚みについては特に限定するものではないが、0.2~0.5mmの範囲であり、特に0.25~0.40mmの範囲がPTP用包材の厚みとしては適当である。積層されるポリプロピレン(B)層の厚みについても特に限定するものではないが、なるべく薄くしたほうがよく、好ましくは0.03mm以下である。これ以上厚くなると非晶性ポリオレフィン(A)の厚みが薄くなってしまい、必要とする防湿性が得られないことがある。

・非晶性ポリオレフィン(A) アベル APL6509

・ポリプロピレン(B) UPポリプロ FM-321

・接着層 APL6509:FM-321

【0010】(比較例1)実施例1と同様の方法で非晶性ポリオレフィン(A)として、アベル APL6509 [三井石油化学(株)製]の0.3mm厚みの単層シートを作製した。

(比較例2)実施例1と同様の方法で、非晶性ポリオレフィン(A)として、アベルAPL6515 [三井石油化学(株)製、熱変形温度125℃(ASTM D648 18.6Kg/c)]を使用して0.24mm厚みのシートを作製し、その両面に無延伸ポリプロピレンフィルム [二村化学工業(株)製 太閤FC FHK2厚み0.025mm]をラミネートし、トータル0.3mmのシート作製した。

(比較例3)実施例1と同様の方法で、非晶性ポリオレフィン(A)として、アベル APL6509 [三井石油化学(株)製]を使用して0.24mm厚みのシートを作製し、その両面に直鎖状低密度ポリエチレンフィルム [東京セロファン紙(株)製トーセロT.U.X. HCタイプ 厚み0.025mm]をラミネートし、0.3mmのシート作製した。

【0011】実施例1~3および比較例1~3のシートについて下記に示す方法で評価を行った。

*【0009】

【実施例】以下実施例により、本発明を説明するが、これは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1、2)非晶性ポリオレフィン(A)の原材料として、アベルAPL6509 [三井石油化学(株)製、熱変形温度72℃(ASTM D648 18.6Kg/c)]を使用しTダイ押出法により、溶融押出し、厚み0.24および0.27mmの単層シートを作製した。上記単層シートに、無延伸ポリプロピレンフィルム [二村化学工業(株)製 太閤FC FHK2 厚み0.025mm]を、0.24mm厚のシートには両面に(実施例1)、0.27mm厚のシートには片面に(実施例2)、ウレタン系接着剤を介して、ドライラミネート法でラミネートし、トータル0.3mm厚の多層シートを作製した。

(実施例3)非晶性ポリオレフィン(A)樹脂、ポリプロピレン(B)樹脂、および接着層として、下記材料を用い(B)/接着層/(A)/接着層/(B)の構成の0.3mm厚みの多層シートを共押出法により作製した。なお、各層厚みは、0.02/0.01/0.24/0.01/0.02mmとした。

*
アベル APL6509
(三井石油化学(株)製)
UPポリプロ FM-321
(ユニオンポリマー(株)製)
APL6509:FM-321
=50:50重量%のブレンド物

(防湿性)JIS-Z0208に基づいて条件B、即ち温度40℃、相対湿度90%で測定した。

(耐ストレスクラック)シート(1)を40mm×150mmの短冊状にカットし、図1に示すコの字型の治具にアーチ形にセットし、アーチの頂上部(▼印)に「皮脂」を塗布、シートの変化を目視で観察した。変化のない物を○、クラックの生じた物を×とした。

(デュボン衝撃試験)JIS-K-7211に準拠した方法で、23℃及び-20℃で測定した。

(PTP成型機適性)PTP成型機(シー・ケー・ディー社製 FBP-M2)を用い、成形温度を110℃から125℃まで5℃毎に変えて成形テストを行い、成形性について、成形部全体の厚みがほぼ均一なものを○、偏肉の激しいものを×、またその中間を△として判定した。また、成形温度を120℃とし、成型機を約10分間停止した後に再運転した場合におけるトラブルの有無を調べた。特に問題のないものを○、シート伸び、熱盤への付着等の問題の生じたものを×として判定した。以上の評価結果を表1に示した。

【0012】

表 1

			実 施 例			比 較 例		
			1	2	3	1	2	3
透湿度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{Hr}/0.3\text{mm}$)			0.27	0.25	0.26	0.24	0.30	0.27
耐ストレスクラック			○	○	○	×	○	○
デュボン衝撃値 ($\text{Kg} \cdot \text{cm}$)		23℃	15	14	13	7	14	15
		-20℃	6	6	5	2	5	6
PTP 成型機 機械適性	成形性	110℃	△	△	△	△	×	△
		115℃	○	○	○	○	×	※
		120℃	○	○	○	○	×	※
		125℃	○	○	○	×	△	※
	機械停止後 の復帰性		○	○	○	×	○	×

※ 比較例3のシートは熱盤に付着して、成形出来なかった。

表1から総合的に、本発明のシートは高防湿薬品包装用シートとして優れた特性を有している。

【0013】

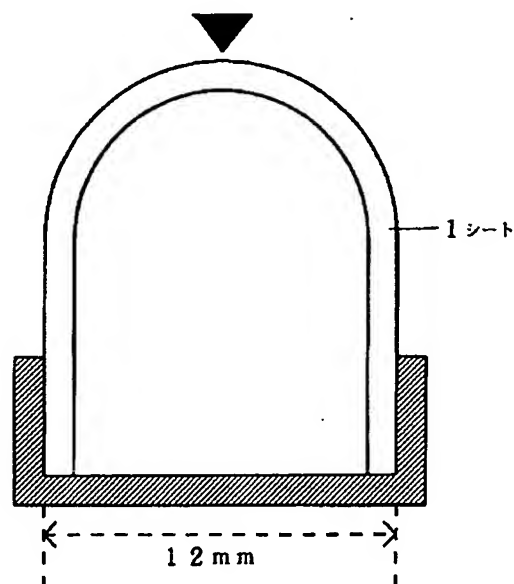
【発明の効果】本発明による高防湿薬品包装用多層シートは、通常の熱可塑性シートに用いられている加工方法、例えば押出成形、ドライラミネート等により、容易*

＊にシート等に加工され、防湿特性、透明性、剛性、耐傷付性、耐衝撃性、耐薬品性、耐水性等の物性のバランスがきわめて良好でかつ、フィルム、シート等成形加工時の外観及び成形性が優れ、さらに耐油性が良好であり皮脂等によるストレスクラックなどの問題無い新規な高防湿薬品包装用多層シートである。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐ストレスクラックの測定方法を示す断面図。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成6年1月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、押出成形等によりシートあるいは、フィルム等として利用できる新規な高防湿薬品包装用多層シートに関するものである。更に詳しくは外観、成形性、防湿性、透明性、耐衝撃性、耐油性に優れた新規なシートであり、一般にPTPと称される固形剤包装用に使用される高防湿薬品包装用多層シートに関するものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】医薬品包装の分野で、固形剤包装用として一般に用いられているPTP包装用シートには、従来からポリ塩化ビニル（以下、PVCと略記する）樹脂からなるシートが用いられている。PVC樹脂シートはPTP包装に要求される特性をほぼ満足する優れたシートであるが、防湿特性が劣るため、防湿を必要とする製剤に対しては、PTP包装をした後、さらにアルミ箔を含む構成のフィルムによりビロー包装を行うか、あるいは、PVC樹脂シートにポリ塩化ビニリデン（以下、PVDCと略記する）樹脂をコーティングした複合シートを用いることで防湿特性を補う方法がとられてきた。しかし、これらの方法は、工数が増えるほか、包材コストのアップにつながる。また、最近の脱PVCの動向とPVC樹脂よりも防湿性が優れているということから、ポリプロピレン（以下、PPと略記する）樹脂からなるシートも用いられているが、成形性が悪いという欠点があり、また高い防湿性の必要な製剤用途には使用に限界があった。非晶性ポリオレフィン、高い防湿特性および透明性を有し、さらに電氣的性質、機械的強度、成形

性、寸法安定性に優れた特性を持っているが、非晶性であるが故に耐油性が悪く、ストレスのかかった状態で油脂等がシート表面につくと微細なクラックが生じるといふ欠点がある。これらの欠点を改良の為、結晶性ポリマーとガラス転移点の高いジシクロペンタジエンの開環重合体の水素化物とを組み合わせた複合シートにする方法が特開平4-272937に例示されているが、この発明の複合シートは耐衝撃性に優れるものの、成形性が悪く防湿性に劣る結晶性樹脂がリッチなシートであり、又、成形しにくいガラス転移点の高いジシクロペンタジエンの開環重合体の水素化物を組み合わせおり、高防湿薬品包装用シートとしては使用が困難なものであった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】実施例1～3および比較例1～3のシートについて下記に示す方法で評価を行った。

（防湿性）JIS-Z0208に基づいて条件B、即ち温度40℃、相対湿度90%で測定した。

（耐ストレスクラック）シート（1）を40mm×15mmの短冊状にカットし、図1に示すコの字型の治具にアーチ形にセットし、アーチの頂上部（▼印）に「油脂」を塗布、シートの変化を目視で観察した。変化のない物を○、クラックの生じた物を×とした。

（デュボン衝撃試験）JIS-K-7211に準拠した方法で、23℃及び-20℃で測定した。

（PTP成型機適性）PTP成型機（シー・ケー・ディー社製 FBP-M2）を用い、成形温度を110℃から125℃まで5℃毎に変えて成形テストを行い、成形性について、成形部全体の厚みがほぼ均一なものを○、偏肉の激しいものを×、またその中間を△として判定した。また、成形温度を120℃とし、成型機を約10分間停止した後、再運転した場合におけるトラブルの有無を調べた。特に問題のないものを○、シート伸び、熱盤への付着等の問題の生じたものを×として判定した。以上の評価結果を表1に示した。